PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-071636

(43) Date of publication of application: 18.03.1997

(51)Int.CI.

C08G 59/40 B29C 39/12 C08G 59/68 G03F 7/029 // B29K101:10

(21)Application number : 07-254521

(71)Applicant: MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing:

07.09.1995 (72)Invento

(72)Inventor: FUKUSHIMA HIROSHI

MIZOBUCHI TSUKASA

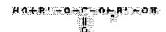
OKADA KOSEI

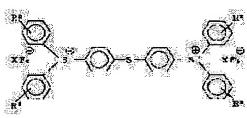
(54) COMPOSITION CURABLE WITH ACTIVE ENERGY RAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which is curable with active energy rays, giving a plastic molded product of low polymerization shrinkage, high modules of elasticity, excellent shock resistance and elongation by casting photopolymerization by using a diol having carbonate bonsds in the main chain in combination.

SOLUTION: This composition comprises (A) 30–80 pts.wt. of a compound bearing one or more epoxy groups in its molecule, (B)20–7 pts.wt. of a corbonate diol of formula I (R1 is a 2–30C hydrocarbon; n is 1–50), (C) 0.05–10 pts.wt. per 100 pts.wt. of the component A and the component B, of a catalyst sensitive to active energy rays of formula II (R2 is H, methyl, ethyl, –OCH2CH2OH; X is antimony, phosphorus; F is fluorine), preferably (D) 0.1–5 pts.wt. per 100 pts.wt. of the omponents A and B, of an inorganic filler. It is preferred that 3, 4– epoxycyclohexylmethyl 3, 4– epoxycyclohexylcarboxylate is used as a component A, while titanium oxide is as a component D.





II

1

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-71636

(43)公開日 平成9年(1997)3月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I 技術表示箇所			
C 0 8 G 59/40	NJR	C 0 8 G 59/40 N J R			
B 2 9 C 39/12	7726-4F	B 2 9 C 39/12			
C 0 8 G 59/68	NKL	C 0 8 G 59/68 NKL			
G03F 7/029		G 0 3 F 7/029			
/ B 2 9 K 101: 10					
# 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2		審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 7 頁)			
(21)出願番号	特 周平 7-254521	(71) 出願人 000006035			
(C1) (T1) (C1)		三菱レイヨン株式会社			
(22)出顧日	平成7年(1995)9月7日	東京都中央区京橋2丁目3番19号			
		(72) 発明者 福島 詳			
		愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号			
		三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内			
		(72) 発明者 溝渕 可			
		愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号			
	三菱レイヨン株式会				
		(72) 発明者 岡田 孝生			
		愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号			
		三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内			
		(74)代理人 弁理士 吉沢 敏夫			

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】 低重合収縮、高弾性率で、かつ衝撃強さおよ び伸度に優れたプラスチック成形品を与え得る注型重合 用活性エネルギー線硬化性組成物の提供。

【解決手段】 (A)分子内に1個以上のエポキシ基を 有する化合物30~80重量部、(B)特定構造のカー ボネートジオール20~70重量部、および(C)特定 構造の活性エネルギー線感応触媒 0.05~10重量部 ((A)成分と(B)成分との合計100重量部に対し て)配合する。

【特許請求の範囲】

- 【請求項1】 (A)分子内に1個以上のエポキシ基を有する化合物30~80重量部、

₋(B)下記一般式(I)で示されるカーボネートジオー

(C) 下記一般式(II) で示される活性エネルギー線感応触媒 0.05~10重量部((A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して)、からなることを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。

(式中、 R^1 は、炭素数 $2\sim30$ の直鎖型、分岐型、脂環型 または芳香型の炭化水素基(その中に酸素、硫黄、窒素を 含むものであってもよい)から選ばれる少なくとも 1 種で あり、同一でも異なっていてもよい。n は $1\sim50$ の整数 を示す。)

$$R^{2}$$
 XF_{6}
 S
 G
 XF_{6}
 XF_{6}
 XF_{6}
 XF_{6}
 XF_{6}
 XF_{6}
 XF_{7}
 XF_{8}
 XF_{8}

(式中、R² は、水素、メチル基、エチル基、-OCH₂CH₂OH, -OCH₂CH(CH₂)OH,-OCH₂CH₂CH₂CH₂OH から選ばれる少なくと も1種であり、同一でも異なっていてもよい。Xはアンチ モンまたはリンを示し、Fはフッ素元素を示す。)

【請求項2】 (A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して、(D)無機フィラーが0.1~5重量部配合されてなることを特徴とする請求項1記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、活性エネルギー線 硬化性組成物に関し、より詳しくは注型光重合により、 容易に硬化してプラスチック成形品を得ることができる 活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】従来からプラスチック成形品を製造する 方法としては、熱可塑性ポリマーを射出成形する方法が 一般的に知られている。この方法においては、一定の形 状の成形品を生産性良く、大量に製造する方法として好 50

ましいが、少量多品種の物品を成形する場合には、その 金属金型が高価であることから、注型方法により液状樹 脂をシリコン型に流し込んで硬化させるプラスチック成 形品の製造方法が利用されている。これら液状樹脂とし ては、主剤と硬化剤とからなる熱硬化性ウレタン樹脂や エポキシ樹脂が主に用いられてきた。

【0003】これら従来の2液型液状樹脂は、一般的に高粘度であり注型時に真空注型法などの特殊な装置を必要とし、さらに使用可能時間が短いため、作業は迅速に行う必要があるなど問題点も多い。さらに、その硬化時間は30分~数時間必要であり、生産性に劣るばかりでなく多くの型を必要とするという問題点があった。

【0004】これらの問題点を解決する方法として、透明なRTVシリコーンゴム(注入成形用シリコーンゴム)を型として用い、紫外線硬化型液状樹脂を型に注入

3

して硬化させる方法が提案されている(特開平3-11 、4711号公報、特願平5-275823号公報等)。

【0005】活性エネルギー線による重合は、主にビニル基のラジカル重合によるものと、エポキシ基のカチオン開環重合によるものが挙げられる。前者のラジカル重合により硬化する組成物を得る際には、その原料であるモノマーやオリゴマーは、多種多様なものが有るため、それらの配合により成形したポリマーの物性を制御することができるが、この系では重合体積収縮率が5~15%と大きいため、精密な精度を要求される成形物を得ることは困難である。これに対し、後者のエポキシ基のカチオン重合系の組成物は、重合体積収縮率を3%未満にすることができるため、得られる成形物の精度の問題は解決される。しかしながら、エポキシ系硬化物は、高い弾性率を有しているものの、耐衝撃性および伸度に劣るという欠点を有している。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低重 合収縮、高弾性率で、かつ耐衝撃性および伸度に優れた

プラスチック成形品を与え得る注型光重合用硬化性組成 物を提供することにある。

[0007]

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、エポキシ基含有モノマーの光カチオン重合において、主鎖にカーボネート結合を有するジオールを併用することにより、上記の目的を達成できることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、(A)分子内に1個以上のエポキシ基を有する化合物30~80重量部、

(B) 下記一般式 (I) で示されるカーボネートジオール20~70重量部、および (C) 下記一般式 (II) で示される活性エネルギー線感応触媒、0.05~10重量部 ((A) 成分と (B) 成分の合計100重量部に対して)、からなることを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物にある。

(I)

(式中、 R^1 は、炭素数 $2\sim30$ の直鎖型、分岐型、脂環型 または芳香型の炭化水素基(その中に酸素、硫黄、窒素を 含むものであってもよい)から選ばれる少なくとも 1 種で あり、同一でも異なっていてもよい。n は $1\sim50$ の整数 を示す。)

[0010] \mathbb{R}^2 \mathbb{R}^2

(式中、R*は、水素、メチル基、エチル基、-OCH₂CH₂OH, -OCH₂CH(CH₃)OH,-OCH₂CH₂CH₂CH₂OH から選ばれる少なくと も1種であり、同一でも異なっていてもよい。Xはアンチ モンまたはリンを示し、Fはフッ素元素を示す。) 組成物(以下、硬化性組成物という。)の(A)成分で ある分子内に1個以上のエポキシ基を有する化合物は、 成形したプラスチック成形品の物性、すなわち、曲げ弾 性率、衝撃強さ、伸度等の物性を向上させる成分であ り、所望するポリマーの物性に応じて1種または2種以 上を組み合わせるのが好ましい。

【OO12】(A)成分の具体例としては、1,2-エ ポキシー2-ブチルー3-フェノキシプロパン、1,2 -エポキシー3-メチルー3-フェノキシプロパン、 1, 3-ビス(2, 3-エポキシプロピロキシ)ベンゼ 10 ン、1,2-エポキシ-3-フェノキシプロパン、1-[N, N-ビス(2, 3-エポキシプロピル)アミノ] -4-(2,3-エポキシプロピロキシ)ベンゼン、ビ スフェノールAのジグリシジルエーテル、トリヒドロキ シビフェニルのトリグリシジルエーテル、テトラフェニ レンエタンのポリグリシジルエーテル、ビスレゾルシノ ールFのテトラグリシジルエーテル、フェノールフォル ムアルデヒドノボラックのポリグリシジルエーテル、オ ルトークレゾールフォルムアルデヒドノボラックのポリ グリシジルエーテル、ポリヒドロキシフェニルのポリグ 20 リシジルエーテルなどの芳香族エポキシ化合物;ブチル グリシジルエーテル、1-アリルオキシー2,3-エポ キシプロパン、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエ ーテル、グリセロールのトリグリシジルエーテル、プロ ピレングリコールのジグリシジルエーテル、トリメチロ ールプロパンのトリグリシジルエーテル、リノレイン酸 ダイマーのジグリシジルエステルなどの脂肪族エポキシ 化合物;パラー(2,3-エポキシシクロペンチル)-フェニルグリシジルエーテル、2-(2,3-エポキシ シクロペンチル) フェニルグリシジルエーテル、エポキ 30 シジシクロペンチルフェニルグリシジルエーテル、ビス (2, 3-エポキシシクロペンチル) エーテル、ビス (2, 3-エポキシー6-メチルシクロヘキシルメチ ル) アジペート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチ ルー3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレー ト、3,4-エポキシー6-メチルシクロヘキシルメチ ルー3,4-エポキシー6-メチルシクロヘキサンカル ボキシレート、ジシクロペンタジエンジオキサイド、ビ ニルシクロヘキセンジオキサイドなどの脂環族エポキシ 化合物等が挙げられる。

【0013】上記した化合物の中でも、脂環族エポキシ化合物はカチオン重合性が高いために、本発明に用いるエポキシ化合物として好ましく、特に3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートの使用が最も好ましい。

【0014】(A)成分の量は、(A)成分と(B)成分の合計100重量部中、30~80重量部であり、好ましくは40~75重量部である。(A)成分の量が30重量部未満では、十分な弾性率が得られず、また、80重量部を越えると十分な耐衝撃性および伸度が得られ 50

なくなる。

【0015】本発明の(B)成分である上記一般式

6

(I)で示されるカーボネートジオールは、硬化物の耐衝撃性および伸度を向上させるためのものであり、炭素数2~30の直鎖型、分岐型、脂環型または芳香型(その中に酸素、硫黄、窒素を含むものであってもよい)のアルキルジオールとホスゲンまたはジメチルカーボネートとの反応により合成される。

【0016】カーボネートジオールを合成するのに使用 されるアルキルジオールの具体例としては、1,6へキ サンジオール、1,4ブタンジオール、1,3プロパン ジオール、1, 5ペンタンジオール、1, 10デカンジ オール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコ ール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレン エーテルグリコールなどの脂肪族ジオール;4,4′ー ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'ージヒドロキ シジフェニルー1, 2-エタン、4, 4'ージヒドロキ シジフェニルー1, 1-エタン、4, 4' -ジヒドロキ シジフェニルー1, 1-ブタン、4, 4' -ジヒドロキ シジフェニルー1、1-イソブタン、4、4′ージヒド ロキシジフェニルー2,2ープロパン、4,4'ージヒ ドロキシジフェニルー2, 2-ブタン、4, 4' ージヒ ドロキシジフェニルー2, 2ーペンタン、4, 4′ージ ヒドロキシジフェニルー2,2-(4-メチルペンタ ン)、4,4′ージヒドロキシジフェニルー2,2ーへ キサン、4、4′-ジヒドロキシジフェニルー4、4-ヘプタン、4、4' ージヒドロキシジフェニルー2、2ーノナン、4,4′ージヒドロキシジフェニルー2,2 ーノナン、4, 4′ージヒドロキシジフェニルーフェニ ルメチルメタン、4,4′-ジヒドロキシジフェニルー ジフェニルメタン、4,4'ージヒドロキシジフェニル -1, 1-シクロペンタン、4, 4' -ジヒドロキシジ フェニルー1、1-シクロヘキサン、4, 4' ージヒド ロキシジフェニルエーテル、4,4′ージヒドロキシジ フェニルスルフィド、4, 4′ -ジヒドロキシジフェニ ルスルフォキサイド、4, 4′-ジヒドロキシジフェニ ルスルフォン、4, 4′ージヒドロキシー3, 3′ージ クロロフェニルー2, 2 - プロパン、4, 4' - ジヒド-2, 2-7 -2, 4, 4' -3 +3 +3 +33'-5,5'-テトラクロロジフェニルー1,1-シ クロヘキサン、4, 4' ージヒドロキシー3, 3' ー 5, 5' ーテトラブロムジフェニルー2, 2ープロパン などの芳香族ジオール;およびこれらフェノール性水酸 基にエチレンオキサイド、またはプロピレンオキサイド 2~10モル付加物などが挙げられ、これらの1種また は2種以上を併用できる。

【0017】上記アルキルジオールと、ホスゲンまたは ジメチルカーボネートとの反応は、公知の方法、すなわ ち、ホスゲン法またはエステル交換法で行われる。 7

【0018】上記一般式(I)で示されるカーボネートジオールは、上記の反応により得られる分子量が200~1000のオリゴマーまたはポリマーである。本発明においては、分子量が500~2000のものの使用が特に好ましい。これらのカーボネートジオールは1種でまたは2種以上を併用して用いてもよい。

【0019】(B)成分の量は、(A)成分と(B)成分の合計100重量部中、20~70重量部であり、好ましくは25~60重量部である。(B)成分の量が、20重量部未満では十分な耐衝撃性および伸度が得られ 10ず、また、70重量部を越えると、弾性率の低下が大きくなる。

【OO20】本発明の(C)成分である上記一般式(I I) で示される活性エネルギー線感応触媒の具体例とし ては、4,4'ービス[ジフェニルスルフォニオ]フェ ニルスルフィドービスーヘキサフルオロアンチモネー ト、4,4'ービス[ジフェニルスルフォニオ]フェニ ルスルフィドービスーヘキサフルオロフォスフェート、 4, 4' -ビス [ジ (βヒドロキシエトキシ) フェニル スルフォニオ] フェニルスルフィドービスーヘキサフル 20 オロアンチモネート、4, 4' ービス [ジ (βヒドロキ シエトキシ) フェニルスルフォニオ] フェニルスルフィ ドービス-ヘキサフルオロフォスフェート、4,4'-ビス [ジ (2ーヒドロキシプロピルオキシ) フェニルス ルフォニオ]フェニルスルフィドービスーヘキサフルオ ロアンチモネート、4,4'-ビス[ジ(2-ヒドロキ シプロピルオキシ) フェニルスルフォニオ] フェニルス ルフィドービスーヘキサフルオロフォスフェートなどが 挙げられる。これらの中でも、4,4′ービス[ジ(β ヒドロキシエトキシ)フェニルスルフォニオ]フェニル 30 スルフィドービスーヘキサフルオロアンチモネートがよ り好ましい。これらの触媒は、1種でまたは2種以上併 用して用いてもよい。

【0021】(C)成分の量は、(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して0.05~10重量部であり、好ましくは0.5~5重量部である。(C)成分の量が0.05重量部未満では十分な硬化性が得られず、また、10重量部を越えると硬化物の耐衝撃性および伸度が低下するようになる。

【0022】本発明の硬化性組成物は、上記の(A)成 40 分と(C)成分を必須成分とするものであるが、必要に応じて、(D)成分として無機フィラーを配合することができる。本発明における無機フィラーは、成形したプラスチック成形品の外観を、ABS樹脂、ポリプロピレンなどの射出成形品の外観に近ずけるために添加されるものである。

【0023】無機フィラー(D)としては、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ケイ素などが挙げられる。形状としては、球状のものと針状のものがある。球状のものの場合、粒径が0.01~0.3μmのものが好まし

い。針状のものの場合、繊維長 $1 \sim 20 \mu m$ 、繊維径 $0.05 \sim 0.2 \mu m$ のものが好ましい。これらの無機 フィラーは、そのままで使用されるが、 γ ーグリシドキ シプロピルトリメトキシシラン、 γ ーメタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤 でコーティングされたものの使用がより好ましい。

【0024】(D)成分の量は、(A)~(C)成分の合計100重量部に対して、0.1~5重量部の範囲で使用するのが好ましく、より好ましくは0.5~3重量部である。(D)成分の量が0.1重量部未満では十分な隠ぺい性が得られず、5重量部を越えた場合、硬化不良となる傾向を示すようになる。

【0025】また、本発明硬化性組成物には、必要に応じて、分子内に少なくとも1個のアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、またはアリル基などのラジカル重合性二重結合を有する化合物を組成物の粘度を注型に適したものにするため、および製造した成形品の耐熱性、耐摩耗性、機械的強度等を向上させる目的で使用することができる。

【0026】ラジカル重合性二重結合を有する化合物の 例として、メチル (メタ) アクリレート、ブチル (メ タ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アク リレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレー ト、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ブト キシエチル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフ リル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) ア クリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレー ト、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、インボ ルニル (メタ) アクリレート等のモノ (メタ) アクリレ ートモノマー; 1, 4ープタンジオールジ (メタ) アク リレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリ レート、1, 9-ノナンジオールジ (メタ) アクリレー ト、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、 2, 2'ービス((メタ)アクリロキシエトキシフェニ ル) プロパン等のジ(メタ) アクリレートモノマー;ト リメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペン タエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエ リスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエ リスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエ リスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエ リスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等のポリ(メ タ) アクリレートモノマー: トリエチレングリコールジ ビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニル エーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ドデシル ビニルエーテル、プロペニルエーテルプロピレンカーボ ネート等のビニルエーテルモノマー;ジエチレングリコ ールビスアリルカーボネート、ジアリルフタレート等の アリルモノマーが挙げられる。

【0027】上記化合物の使用量は、(A)~(C)成 50 分の合計量100重量部に対して、1~20重量部範囲 20

9

が好ましい。

【0028】また、本発明の硬化性組成物には、必要に 応じて、有機過酸化物、酸触媒、酸化防止剤、黄変防止 剤、紫外線吸収剤、有機色素、顔料、沈降防止剤、消泡 剤等の添加剤が含まれていてもよい。

【0029】本発明の硬化性組成物を用いてプラスチッ ク成形品を得るに際しては、(A)~(C)または

(A) ~ (D) 成分を混合した後、あらかじめ所望の形 状のマスターを包埋、硬化後、マスターを取り除いた透 明なシリコーンゴム型に注入し、太陽、ケミカルラン プ、髙圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等の光源に より活性エネルギー線を照射する。照射量は、200~ 400nmの紫外線の積算値で0.1~30J/cm² である。照射する雰囲気は、空気下でもよいし、窒素、 アルゴン等の不活性ガス下でもよい。また、照射と加熱 を組み合わせてもよい。

[0030]

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説 明する。実施例および比較例における「部」は重量部を

【0031】なお、実施例および比較例において使用し た略記号は以下の化合物を示す。

ECCC: 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルー 3. 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート

1, 6 HDC-10:1, 6-ヘキサンジオールをカー ボネート結合で連結し両末端に水酸基を有する分子量1 000のジオール

1, 6 HDC-5: 1, 6-ヘキサンジオールをカーボ ネート結合で連結し両末端に水酸基を有する分子量50 0のジオール

1, 4BDC-20:1, 4-ブタンジオールをカーボ ネート結合で連結し両末端に水酸基を有する分子量20 00のジオール

ECPE: ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル)エ ーテル .

VCHDO: ビニルシクロヘキセンジオキサイド PEG-4:分子量400のポリエチレンエーテルグリ

キサフルオロアンチモネート

TiO2:繊維長4~12μm、繊維径0.05~0.

15μmの針状酸化チタン

【0032】 [実施例1]

(1) シリコーン型の作製

幅25mm、長さ100mm、厚さ2mmのアクリル板 (三菱レイヨン (株) 製、商品名:アクリライト (登録 商標)L)を、厚さ2mmのアクリル板で作った開口部 70mm×70mm、深さ150mmの箱形の枠中に入 れ、これにシリコーンゴム樹脂液(東芝シリコーン

10

(株) 製、商品名: TSE3032) を注入し、室温で 15時間放置硬化させた後、カッターナイフで透明なシ リコーンゴムを切り、アクリル板を取り出して、注型用 型を作製した。

【0033】(2)注入組成物の調製

ECCC60部、1、6HDC-10 40部およびc atl 0.5部を配合し、室温でよく撹拌して注入用 組成物を調製した。

【0034】(3)プラスチック成形品の作製

上記注入用組成物を透明シリコーン型に注入し、メタル ハライドランプによりUV光を照射し、幅25mm、長 さ100mm、厚さ2mmの成形板を得た。UV照射量 は、20000mJ/cm²で行った。UV照射量の測 定は、ORC社製のUV照射量測定器MODEL UV -350を使用した。表1に得られた成形板の物性の評 価結果を示す。

【0035】なお、成形板の曲げ弾性率および曲げ伸度 の測定は、JIS K 7116に従い、幅25mm、 長さ100mm、厚み2mmの試験片を作製し、25℃ の環境下において、クロスヘッドスピード2mm/分、 スパン長30mmの条件で行った。測定は、5回行い、 その平均値を測定値とした。また、ダインスタット衝撃 強さの測定は、長さ15mm、幅10mm、厚み2mm の試験片を作製し、25℃の環境下において、容量:0 ~10kg·cm、打撃速度:2.2m/秒、打撃点: ハンマーの回転軸心より250mm、の条件で行った。 測定は、30回行い、その平均値を測定値とした。

【0036】 [実施例2~7] 注入用組成物を表1に示 すように変更して用いた以外は、実施例1と同様な操作 を繰り返してプラスチック成形板を作製し、実施例1と 同様にして物性を評価した。表1に物性の評価結果を示 す。

【0037】 [比較例1~6] 注入用組成物を表1に示 フェニルスルフォニオ]フェニルスルフィドービスーへ 40 すように変更して用いた以外は、実施例1と同様な操作 を繰り返してプラスチック成形板を作製し、実施例1と 同様にして物性を評価した。表1に物性の結果を示す。

[0038]

【表1】

	(A) 成分 (部)	(B) 成分 (都)	(C) 成分 (部)	(D) 成分 (部)	曲げ弾性率 (kg/mm²)	曲げ伸度 (%)	ダインスタッド御撃強さ (kg・cm/cm²)	備考
実施例 1	ECCC 60	1.5HDC-10 40	Catl 0.5	なし	155.6	>25	4.1	
実施例2	ECCC 60	1.6HDC-10 49	Cert.1 0.5	TiO ₂ 1.0	160. 5	>25	4.0	外級 ABS概能調
実施例3	ECCC 45	1.6HDC-10 55	Cet.1 1.0	なし	100.5	>25	4.6	
実施例4	ECCC 60	1.6HDC-5 40	Cet.1 0.5	なし	183. 6	>25	2.7	
実施例5	ECPE 70	1.4BDC-20 80	Cest.1 1.00	なし	186.6	>25	2. 5	
実施例6	ACHIDO EU	1.6HDC-10 40	Cat.1 1.00	なし	124.8	>25	4.8	
実施例7	ECCC 70	1.6HDC-10 30	Cest:1 1.0	TiO ₂ 2.0	193. 4	>25	2.8	外観 ABS樹脂調
比較例 1	ECCC 90	1.6HDC-10 10	Cat.1 1.00	なし	287. 2	4.3	1.4	
比較例2	ECCC 20	1. GHDC-10 80	Cat.1 1.00	なし	やわらかすぎて測定不可			
比較例3	ECCC 60	1.6HDC-10 40	Catl 0.01	なし	硬化不良のため側定不可			
比較例4	ECCC 60	1.6HDC-10 40	Cat1 15.0	なし	142.5	15.0	0.8	
比較例5	ECCC 60	PEG-4 40	Cat1 1.00	なし	やわらかすぎて御定不可			1
比較何6	ECCC 60	1.6HDC-10 40	Catl 1.00	TiO: 10	硬化不良のため側定不可			

[0039]

【発明の効果】本発明の硬化性組成物によれば、低重合 収縮、高弾性率で、かつ衝撃強さおよび伸度に優れたプ ラスチック成形品を注型光重合により得ることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成8年2月6日

【手続補正1】

【補正対象售類名】明細魯

【補正対象項目名】 0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】本発明の硬化性組成物は、上記の<u>(A)成分、(B)成分、および(C)成分</u>を必須成分とするものであるが、必要に応じて、(D)成分として無機フィラーを配合することができる。本発明における無機フィラーは、成形したプラスチック成形品の外観を、ABS樹脂、ポリプロピレンなどの射出成形品の外観に近ずけるために添加されるものである。

【手続補正2】

【補正対象魯類名】明細魯

【補正対象項目名】 0024

【補正方法】変更

【補正內容】

【0024】(D)成分の量は、(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して、0.1~5重量部の範囲で使用するのが好ましく、より好ましくは0.5~3重量部である。(D)成分の量が0.1重量部未満では十分な隠ぺい性が得られず、5重量部を越えた場合、硬化不良となる傾向を示すようになる。

【手続補正3】

【補正対象售類名】明細書

【補正対象項目名】 0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】また、本発明<u>の</u>硬化性組成物には、必要に応じて、分子内に少なくとも1個のアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、またはアリル基などのラジカル重合性二重結合を有する化合物を組成物の粘度を注型に適したものにするため、および製造した成形品の耐熱性、耐摩耗性、機械的強度等を向上させる目的で使用することができる。

12